

ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АКВАИОНОВ $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

А. С. Круглик¹, Г. Е. Малашкевич², В. А. Поводайло^{2*},
Б. В. Ронищенко¹, В. А. Толкачев², Д. Л. Яковлев²

УДК 535.372;535.34

¹ Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь

² Институт физики НАН Беларуси,

220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: poved@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 4 февраля 2019)

Измерениями относительной интенсивности флуоресценции и времени жизни возбужденных состояний ионов Ce^{3+} в водном растворе нитрата церия при различных концентрациях оксида графена показано, что при оптическом возбуждении Ce^{3+} наблюдается статическое тушение флуоресценции оксидом графена. Измеренная штерн-вольмеровская константа ассоциации аквакомплексов церия с оксидом графена составляет 24.7 л/г, что значительно ниже констант для катионных красителей родаминов и катионов металлов и объясняется наличием отрицательных зарядов у взаимодействующих частиц.

Ключевые слова: нитрат церия, оксид графена, спектр поглощения, флуоресценция, тушение флуоресценции.

Measurements of the relative fluorescence intensity and the lifetime of the excited states of the Ce^{3+} ions in an aqueous solution of cerium nitrate at various graphene oxide concentrations have shown that under the optical excitation of Ce^{3+} static quenching of fluorescence by graphene oxide takes place. The Stern-Volmer association constant of aquacomplex cerium with graphene oxide is measured to be 24.7 L/g. This value is much lower than the constants for cationic dyes of rhodamines and metal cations and is explained by the presence of negative charges on the interacting particles.

Keywords: cerium nitrate, graphene oxide, absorption spectra, fluorescence, quenching of fluorescence.

Введение. Успехи в области нанотехнологий стимулируют поиск новых материалов и их применение. В настоящее время проводятся широкие исследования по взаимодействию углеродных наночастиц с органическими и неорганическими соединениями. В связи с этим водные растворы солей трехвалентного церия, не имеющие полос поглощения в ближней УФ области, представляют интерес для практических приложений. Их флуоресценция с квантовым выходом, достигающим единицы, используется для эталонирования спектрофлуориметров, а также выхода флуоресценции флуорофоров. Церий обычно пребывает в двух стабильных состояниях окисления +3 и +4 с конфигурациями $[\text{Xe}]4f^1$ и $[\text{Xe}]4f^0$. Высокий восстановительный потенциал $\text{Ce}(\text{IV})$ делает его очень эффективным окислителем по сравнению с другими катионами [1]. По этой причине соли церия, особенно доступный аммоний-церий(IV) азотнокислый, нашли широкое применение в качестве одноэлектронных окислителей. В последнее время изучается использование церия в биологии и медицине: CeO_2 как средство для внутриклеточной доставки лекарств [2] и как каркас для культивирования стволовых клеток *in vitro* [3]. Проводятся исследования с солями церия с целью термического разделения H_2O и CO_2 для генерации топлива [4].

FLUORESCENCE QUENCHING OF AQUAIONS $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ BY GRAPHENE OXIDE

A. S. Kruhlik¹, G. E. Malashkevich², V. A. Povedailo^{2*}, B. V. Ronishenko¹, V. A. Tolkachev²,
D. L. Yakovlev² (¹Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, 220072, Belarus; ²B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: poved@ifanbel.bas-net.by)

Оксид графена (ОГ) — многофункциональный материал: на поверхности его пластин и по краям расположены кислородсодержащие группы и ароматические циклы с конденсированными ядрами и π -сопряженной системой электронов. Наличие кислородсодержащих групп придает пластинам отрицательный заряд в растворе и обеспечивает диспергирование ОГ в воде и органических растворителях. Чаще всего исследуют взаимодействие ОГ, диспергированного в воде, с положительно заряженными частицами (ионами металлов, катионами органических соединений) [5, 6]. Для увеличения эффективности взаимодействия с отрицательно заряженными частицами поверхность пластины иногда пассивируют группами с положительным зарядом [7]. Это расширяет круг физико-химических механизмов взаимодействия различных веществ с углеродными наночастицами, исследования которых помогают раскрытию потенциала практического использования ОГ.

В настоящей работе исследованы закономерности влияния диспергированных в воде пластин ОГ на спектрально-люминесцентные свойства трехвалентного нитрата церия с целью выяснения природы их взаимодействия.

Методика эксперимента. ОГ синтезирован из графита по модифицированному методу Хаммерса [8]. Путем разбавления концентрированного коллоидного раствора пластин ОГ в воде получены требуемые концентрации. Различное количество ОГ смешивалось с раствором кристаллогидрата нитрата церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки ХЧ в концентрации $7.8 \cdot 10^{-5}$ М. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Varian Cary 500, спектры возбуждения и испускания флуоресценции — на спектрометре Solar CM 2203. Кинетика флуоресценции измерялась на спектрофлуорометре Horiba Jobin Yvon.

Для измерения размера синтезированных частиц ОГ применен метод динамического рассеяния света (ДРС), в котором используется связь ДРС и скорости поступательного броуновского движения частиц с коэффициентом диффузии D . Гидродинамический размер d монодисперсных частиц рассчитан по уравнению Стокса—Эйнштейна

$$d = kT/3\pi\eta D, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; η — вязкость раствора; T — температура. При исследовании методом ДРС несферических частиц d — диаметр сферической частицы, которая имеет тот же коэффициент диффузии, что и частица ОГ.

Примененный метод получения ОГ дает смесь микропластин различных размеров. Для получения распределения частиц по размерам во взвеси продукта в водном растворе использована функция автокорреляции интенсивности рассеянного света.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведено распределение частиц по диаметрам, восстановленное из измерений интенсивности света, рассеянного под углом 173° . Максимум соответствует диаметру ~ 42 нм, полуширина 22 нм.

На рис. 2 представлен полученный в УФ и видимой областях спектр поглощения ОГ, диспергированного в водном растворе. Наблюдаются максимум оптической плотности при ~ 200 нм, который соответствует π — π^* -переходам С—С-связи ароматических колец, а также небольшой выступ при 300 нм, соответствующий n — π -переходам карбонильных С=О-связей, что согласуется с известными данными [8], указывающими на формирование ОГ. Поглощение оксидом графена света в видимом диапазоне

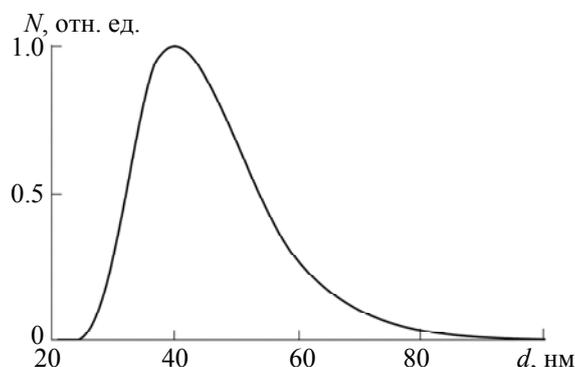


Рис. 1. Распределение частиц оксида графена по эффективным размерам

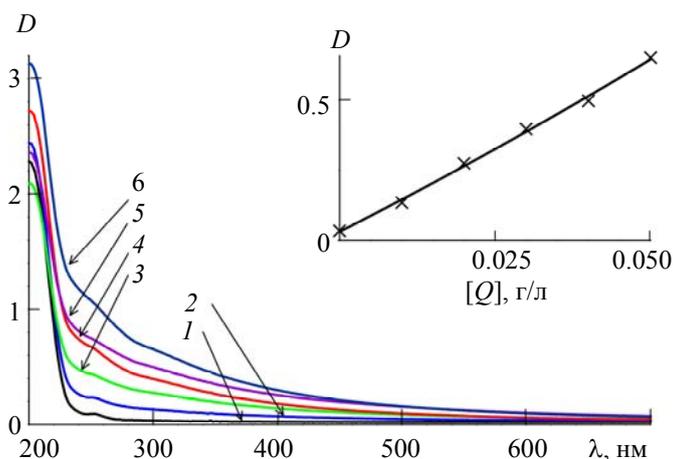


Рис. 2. Спектры поглощения оксида графена в коллоидном водном растворе при концентрациях оксида графена 0 (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.04 (5) и 0.05 г/л (6), на вставке — зависимость оптической плотности раствора при $\lambda = 300$ нм от концентрации оксида графена

спектра обусловлено электронными переходами в sp^2 -С-кластерах, энергия которых снижается при увеличении их размеров [9]. На рис. 2 (вставка) показана зависимость изменения оптической плотности раствора ОГ от концентрации частиц. Ее линейность свидетельствует об отсутствии агрегации ОГ в этой области концентраций.

На рис. 3 представлены спектры поглощения, возбуждения и испускания флуоресценции раствора нитрата церия в воде. В спектре поглощения наблюдаются две полосы с максимумами ~ 300 и ~ 252 нм, экстинкция в максимуме последней полосы ~ 585 л/моль \cdot см. Спектр возбуждения флуоресценции не совпадает со спектром поглощения, что указывает на зависимость квантового выхода флуоресценции от частоты возбуждающего излучения и может быть связано с фотоионизацией Ce^{3+} [10]. Максимум 252 нм в спектре поглощения $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в воде смещается в длинноволновую область на 19 нм в буферном фосфатном растворе с рН 7.0, при этом существенно снижается экстинкция. Спектры флуоресценции нитрата церия не зависят от частоты возбуждающего излучения в пределах 32200 — 40300 cm^{-1} как в воде, так и в буферном растворе, совпадают по форме и представляют собой сплошную полосу от 310 до 430 нм (рис. 3). Аналогичные спектры флуоресценции наблюдаются для других солей церия ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$) в водных растворах [11]. Такое поведение обусловлено проявлением преимущественно ионной связи (с некоторым ковалентным характером) лантаноидных комплексов, которые могут легко подвергаться реакции лигандного обмена. Полученные результаты показывают, что для разных солей люминесценция обусловлена одной и той же формой аквакомплекса (акваиона) $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$, где вероятнее всего $n = 9$ [12].

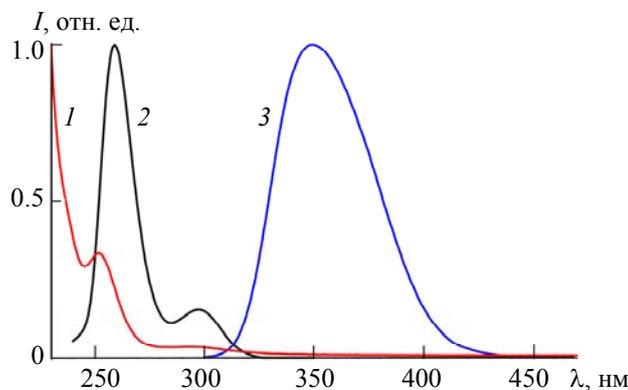


Рис. 3. Спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 370$ нм (2) и флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм (3) ионов Ce^{3+} в водном растворе нитрата церия

Измеренная анизотропия по полосе флуоресценции нитрата церия в глицерине при $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм равна нулю, что указывает на существенную ориентационную деполяризацию, которая, по-видимому, обусловлена высокой симметрией излучателя.

На рис. 4 представлены спектры флуоресценции водных растворов нитрата церия при различных добавках ОГ. В силу большого перекрытия со спектрами поглощения эти спектры скорректированы на эффект перепоглощения [13]. Как видно, максимум спектра флуоресценции соли церия без добавки тушителя локализован вблизи 349 нм, а при увеличении концентрации ОГ наблюдается небольшое смещение максимума полосы до 351 нм.

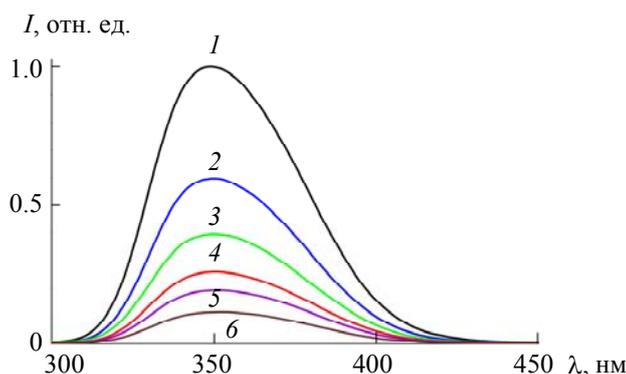


Рис. 4. Спектры флуоресценции ионов Ce^{3+} в водном растворе нитрата церия при концентрациях оксида графена 0 (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.04 (5) и 0.05 г/л (6)

Механизмами тушения флуоресценции нитрата церия оксидом графена могут быть динамическое, статическое тушение или оба. В случае статического тушения возбуждаются нефлуоресцирующие комплексы, включающие в себя ОГ и $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$. Время жизни возбужденных акваионов, не принимающих участия в комплексообразовании, не изменяется, и для чисто статического тушения выполняется соотношение $\tau_0/\tau = 1$, где τ_0 и τ — времена жизни возбужденных состояний $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ в отсутствие и при наличии тушителя. С увеличением концентрации ОГ интенсивность флуоресценции падает из-за снижения концентрации свободных акваионов. Поэтому уменьшение интенсивности флуоресценции флуорофора с ростом концентрации ОГ из-за статического тушения описывается классическим уравнением Штерна—Фольмера:

$$I_0/I = 1 + K_s[Q], \quad (2)$$

где I_0 и I — интенсивности флуоресценции в отсутствие и при наличии тушителя концентрации $[Q]$; K_s — константа ассоциации комплекса.

В случае динамического тушения возбужденные молекулы флуорофора и тушитель контактируют после диффузии, в результате молекула флуорофора возвращается безызлучательно в основное состояние. Среднее время жизни возбужденного состояния флуорофора τ в этом случае уменьшается с увеличением концентрации ОГ, а снижение интенсивности флуоресценции описывается уравнением Штерна—Фольмера вида

$$I_0/I = 1 + K_d[Q], \quad (3)$$

где K_d — динамическая константа тушения. Главная особенность чисто динамического тушения — пропорциональность уменьшения интенсивности и времени затухания флуоресценции: $I_0/I = \tau_0/\tau$. Поэтому для разграничения механизмов тушения чаще всего используют зависимость времени жизни возбужденного состояния флуорофора от концентрации тушителя.

На рис. 5 представлены зависимости относительных интенсивностей I_0/I и времен жизни τ_0/τ от концентрации ОГ. Ввиду малого смещения спектров флуоресценции с ростом концентрации ОГ в формулах (2) и (3) использованы интенсивности в максимумах полос флуоресценции, а не квантовые выходы. Среднее время жизни возбужденного состояния акваиона $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ без тушителя 33 нс, а при добавлении ОГ $\tau \sim 37$ нс. Кривые затухания флуоресценции соли церия в пределах концентрации тушителя 0—0.05 г/л хорошо моделируются двухэкспоненциальной зависимостью с короткоживущей компонентой ~ 2.1 нс и вышеприведенной длительной компонентой со статистическими весами 5.5 и 94.5 %, что может быть связано с наличием флуоресцирующих центров двух видов.

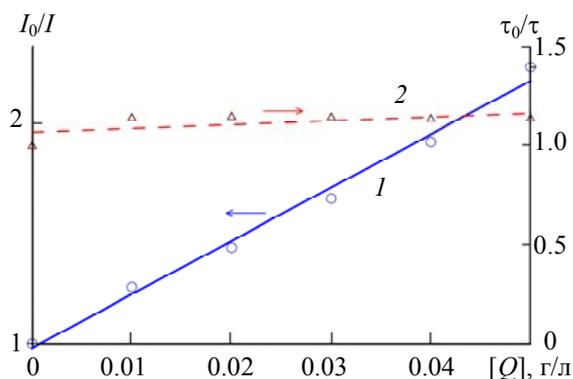


Рис. 5. Зависимость отношений интенсивностей (I) и времен жизни возбужденных состояний (2) $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ от концентрации оксида графена $[Q]$ в воде

Проверкой однородности излучающих центров служит метод [14, 15] определения частоты электронного перехода молекулы ν_0 по диффузным спектрам поглощения, возбуждения и испускания флуоресценции. Для определения положения частоты чисто электронного перехода по спектрам поглощения и возбуждения флуоресценции удобнее находить экстремум функции $\varphi(\nu)$ с использованием выражения

$$\ln[\sigma_a(\nu)/\nu] - h\nu/2kT = \varphi_a(\nu), \quad (4)$$

а по спектру испускания, т. е. для перехода из возбужденных электронных состояний в основное:

$$\ln[I(\nu)/\nu^4] + h\nu/2kT = \varphi_e(\nu), \quad (5)$$

где $\sigma_a(\nu)$ — сечение поглощения; $I(\nu)$ — интенсивность флуоресценции из колебательно термализованных состояний; ν — частота света; T — температура раствора; k — постоянная Больцмана.

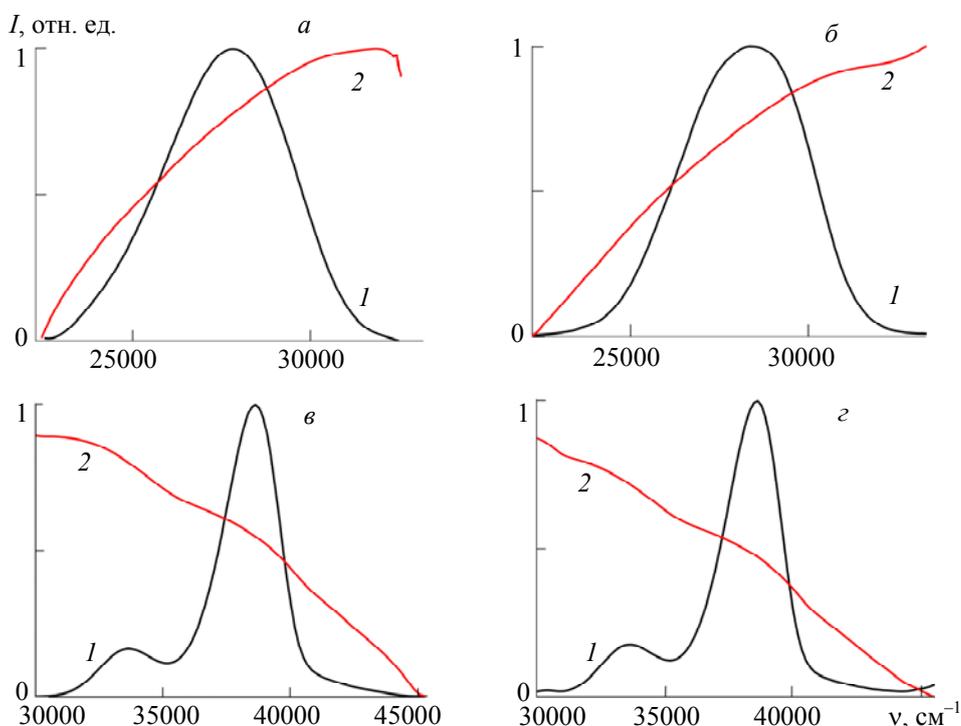


Рис. 6. Спектры (I) флуоресценции ($a, б$) и возбуждения флуоресценции ($в, г$) ионов Ce^{3+} в водном растворе нитрата церия в отсутствие ($a, в$) и с добавлением оксида графена ($б, г$) и соответствующие им $\varphi_e(\nu)$ -функции (2)

Экстремумы функций $\varphi_a(\nu)$ и $\varphi_e(\nu)$ локализованы на частотах электронного перехода, т. е. при $\nu = \nu_0$. Из [15] следует, что при наличии в растворе изомеров, конформеров и других хромофоров с различающейся локализацией экстремумов наблюдаемый интегральный экстремум размывается или даже отсутствует. В нашем случае такие экстремумы отсутствуют в спектрах возбуждения. В спектрах флуоресценции водного раствора нитрата церия без ОГ он наблюдается вблизи 32000 см^{-1} (рис. 6, а) и представлен лишь плечом в этой же области при наличии ОГ (рис. 6, б). Полученный результат коррелирует с данными о неоднородности флуоресцирующих центров, полученными из анализа по τ , и указывает на большую неоднородность поглощающих хромофоров.

Из рис. 5 следует, что в интервале концентраций ОГ 0—0.05 г/л процесс тушения флуоресценции статический по причине постоянной величины τ_0/τ и линейной зависимости I_0/I в изученном интервале концентраций. Из наклона аппроксимированной прямой I определена константа ассоциации $K_s = 24.7 \text{ л/г}$. Она значительно ниже констант для катионов как родаминовых красителей [6], так и металлов [5]. Полученный результат можно объяснить слабой адсорбцией отрицательно заряженной поверхностью ОГ акваионов $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ из-за образования вокруг последних внешней сферы, включающей в себя группы NO_3^- .

Закключение. Путем измерения зависимостей относительных интенсивностей флуоресценции и времен жизни возбужденных состояний Ce^{3+} в водном растворе нитрата церия от концентрации оксида графена показано, что при оптическом возбуждении соли наблюдается тушение флуоресценции, обусловленное образованием ассоциатов соли с оксидом графена. Константа ассоциации 24.7 л/г значительно ниже констант для катионных красителей родаминов и катионов металлов. Для увеличения эффективности взаимодействия углеродных наночастиц с органическими и неорганическими соединениями, вероятно, поверхности пластин следует пассивировать поверхностным зарядом, противоположным заряду поверхности изучаемого соединения.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф18УКА-030).

- [1] V. Sridharan, J. C. Menendez. Chem. Rev., **110** (2010) 3805—3849
- [2] C. Xu, Y. Lin, J. Wang, L. Wu, W. Wei, J. Ren, X. Qu. Adv. Healthcare Mater., **2** (2013) 1591—1599
- [3] C. Mandoli, F. Pagliari, S. Pagliari, G. Forte, P. Di Nardo, S. Licocchia, E. Traversa. Adv. Func. Mater., **20** (2010) 1617—1624
- [4] J. R. Scheffe, M. Welte, A. Steinfeld. Ind. Eng. Chem. Res., **53** (2014) 2175—2182
- [5] Di-Yan Wang, Duan-Wei Wang, Hsin-An Chen, Tin-Reui Chen, Shao-Sian Li, Yun-Chieh Yeh, Tsung-Rong Kuo, Jiahn-Haur Liao, Yu-Ching Chang, Wei-Ting Chen, Shih-Hsiung Wu, Cho-Chun Hu, Chun-Wei Chen, Chia-Chun Chen. Carbon, **82** (2015) 24—30
- [6] В. А. Поведайло, А. П. Ступак, Д. А. Цыбульский, В. В. Шманай, Д. Л. Яковлев. Журн. прикл. спектр., **84**, № 3 (2017) 434—442 [V. A. Povedailo, A. P. Stupak, D. A. Tsybulsky, V. V. Shmanai, D. L. Yakovlev. J. Appl. Spectr., **84** (2017) 452—459]
- [7] M. Megawati, C. K. Chua, Z. Sofer, K. Klimova, M. Pumera. Phys. Chem. Chem. Phys., **19** (2017) 15914—15923
- [8] J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones. Mater. Chem. Phys., **153** (2015) 209—220
- [9] Ф. Л. Стрюк, Н. С. Андрушина, Н. Д. Щербань, В. Г. Ильин, В. С. Ефанов, И. Б. Янчук, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко. Теор. exper. химия, **48** (2012) 1—10
- [10] G. E. Malashkevich, E. N. Poddenezhny, I. M. Melnichenko, A. A. Boiko. J. Non-Cryst. Solids, **188** (1995) 107—117
- [11] А. Г. Светашев, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., **56** (1984) 842—846
- [12] Н. Гринвуд, А. Эрншо. Химия элементов, пер. с англ., **2**, Москва, БИНОМ, Лаборатория знаний (2008)
- [13] S. Li, A. N. Aphale, I. G. Macwan, P. K. Patra, W. G. Gonzalez, J. Miksovka, R. M. Leblanc. ACS Appl. Mater. Interfaces, **4** (2012) 7069—7075
- [14] В. А. Толкачев. Журн. прикл. спектр., **84**, № 4 (2017) 648—654 [V. A. Tolkachev. J. Appl. Spectr., **84** (2017) 668—673]
- [15] В. А. Толкачев. Докл. НАН Беларуси, **61** (2017) 50—55